

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Japanese Unexamined Patent Publication (A)

(11) Publication No. of patent application

Japanese Unexamined Patent No. Hei-6-293999

(43) Laid-open on: October 21, 1994

(51)

Int.Cl. ⁵	Identification No.	Domestic file No.	FI	Art indication point
C25D 17/12		B		
C23C 14/08		9271-4K		
C25C 7/02	307	7047-4K		

Examination request: Not requested

Number of claims: 2 FD (7 pages in all)

(21) Application No. Japanese Unexamined Patent No. Hei-5-104901

(22) Filed on: April 8, 1993

(71) Applicant: 000006655

Nippon Steel Corporation

6-3, Otemachi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo

(72) Inventor: Takashi NAKAMORI

c/o Nippon Steel Corporation Advanced Institute of Technology

1618, Ida, Nakahara-Ku, Kawasaki-Shi, Kanagawa

(72) Inventor: Motoki TAMURA

c/o Nippon Steel Corporation Advanced Institute of Technology

1618, Ida, Nakahara-Ku, Kawasaki-Shi, Kanagawa

(74) Patent attorney: Masao INOUE

[TITLE OF THE INVENTION]

INSOLUBLE IRIIDIUM OXIDE COATED ELECTRODE

[ABSTRACT]

[Object] The object of the present invention is to provide an insoluble iridium oxide coated electrode in which a titanium substrate is prevented from oxidation by coating a metal iridium layer and an iridium oxide layer on the surface of a titanium metal layer or a substrate having a titanium metal layer.

[Composition] The insoluble iridium oxide coated electrode is, on the surface of a substrate using a titanium metal or a surface of a substrate having a titanium metal layer, an iridium layer coated and an iridium oxide layer further coated thereon, wherein the iridium layer and the iridium oxide layer are alternately coated so as to be the utmost surface of the iridium oxide layer, and a thickness of each layer is equal to or less than 20 micron meter, and the thickness of all iridium oxide layers is 67 to 99% of the whole film thickness and a thickness of all iridium metal layers is 1 to 33% of the whole film thickness.

[Effect] An iridium oxide electrode having long life compared with a conventional iridium oxide monolayer is provided.

[WHAT IS CLAIMED IS:]

[Claim 1] An insoluble iridium oxide coated electrode comprising an iridium metal layer coated on a surface of a titanium metal substrate or a surface of a metal substrate having a titanium

metal layer, and a ceramic layer of iridium oxide coated thereon, and the iridium layer and the iridium oxide layer are further alternately coated thereon, wherein the utmost surface of the coated layer is an iridium oxide layer, and a thickness of each coating layer is equal to or less than 20 micron meter.

[Claim 2] The insoluble iridium oxide coated electrode according to Claim 1, wherein a thickness of all iridium oxide layers is 67 to 99% of the whole film thickness and a thickness of all iridium metal layers is 1 to 33% of the whole film thickness.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to an insoluble electrode used for electroplating and the like.

[0002]

[Prior Art]

The electroplating for metal materials is generally carried out by using an insoluble electrode to precipitate metals such as Zn, Sn, Ni, Cr, Cu and the like on a surface of a material to be plated which works as a cathode.

[0003]

In electrorefining of metals, the insoluble electrode is used in a refining bath to precipitate metals such as Mn, Zn, Cu and the like.

[0004]

As the insoluble electrode, the most generally used include Pb or Pb alloys.

[0005]

This electrode generates PbO_2 on its surface in an electroplating bath or an electrorefining bath, especially in a sulfuric acid solution when electric current is being passed.

[0006]

Although the PbO_2 exerts a function of an insoluble electrode, the adhesibility between the generated PbO_2 and the substrate Pb is so weak that the PbO_2 migrated into electrolyte causes deterioration of the plating or a decrease in the purity of refined metal by contaminating therein as the insoluble matter.

[0007]

To solve these problems, an electrode is disclosed in Japanese Published Examined Patent Application No. Sho-48-3954, in which a iridium oxide of the platinum metal oxide, which being electrochemically most stable in an electroplating bath or an electrorefining bath, especially in a sulfuric solution thereof, is coated on the surface of a valve metal as a substrate (which is a metal excellent in corrosion resistance and has high breakdown voltage property due to formation of passive state film of Ti, Ta, Zr and the like).

[0008]

A method using an insoluble electrode is disclosed in

Japanese Published Examined Patent Application No. Sho-46-21884 and Japanese Published Unexamined Patent Application No. Sho-63-235493 in which an iridium oxide added with Ta_2O_5 is further coated on a substrate as an intermediate layer to suppress oxidation of the substrate metal or improve adhesibility therewith, and an iridium oxide layer being formed on the intermediate layer.

[0009]

The iridium oxide insoluble electrode produced by a coating-plating method disclosed in those patent literatures can sustain a long time use in low electric current density (at most 10 OA/dm^2), however, when being used in high electric current density, especially when electric current being passed at 200 A/dm^2 in a sulfuric solution, it causes a rapid increase in voltage after 3000 to 4000 have hours elapsed, consequently being spoiled.

[0010]

The reasons of this problem are: in the case of the iridium oxide film produced by a coating-plating method, the layer has many pores due to forming treatment done in the air, and, when being used as an electrode, Joule heat generated after passing electric current for a long time increases the temperature of the electrode and results in turtleback-pattern crack generation due to the difference in thermal expansion between a substrate metal and the iridium oxide layer;

[0011]

The pores and cracks permit electric current directly passing to the substrate metal, and lead corrosion of the substrate metal or an increase in insulating oxide film on the substrate metal surface, and then result in an increase in voltage to lose the function of the electrode.

[0012]

To sustain the electrode function for a long time, uniform film without pores and cracks must be produced.

[0013]

A reactive sputter technique and a reactive deposition technique have been disclosed in Japanese Published Examined Patent Application No. Sho-46-21884 or the Journal of Photographic Science and Technology of Japan [Vol. 51, No. 1, p. 3 (1988)] in which iridium metal is sputtered along with being oxidated in the vicinity of a substrate.

[0014]

The insoluble electrode having an iridium oxide film obtained by those methods, however, causes an increase in voltage in a remarkably short time due to electric current passing at a low electrical current density of 100 A/dm^2 in a sulfuric solution, consequently being impossible to pass current.

[0015]

The reason for this problem is: the iridium oxide film produced by the reactive sputtering technique or the reactive

deposition technique is easily detached when the layer is thick (at least 0.1 μm); or it takes a significant amount of time to form a thick film in the production process that an optimum layer thickness obtainable is restricted to be very thin such as 100 to 1000Å;

[0016]

Besides, it is considered that the iridium oxide film is so thin that, due to the presence of defect such as a slight pin hole and the like, the substrate metal is oxidated through the defected part, consequently being impossible to pass electric current due to an increase in voltage.

[0017]

Therefore, an ion-plating method, which can produce a high density and uniform film as disclosed in Japanese Patent Application No. Hei-4-18395, is employed for coating.

[0018]

However, the ion-plating method may have a disadvantage that, since the method performs coating under oxygen atmosphere in its production process, the titanium metal as a substrate is oxidated at its initial production stage forming slight titanium oxide which works as an insulating layer, and results increase in the overall electrical resistance of the electrode, consequently deteriorates the characteristics of an electrode.

[0019]

[Problems to be Solved by the Invention]

The object of the present invention is to prevent a titanium substrate from oxidation to improve the electrode life when forming an iridium oxide on the surface of the titanium substrate by an ion-plating method.

[0020]

[Means for Solving the Problem]

An insoluble iridium oxide coated electrode including an iridium metal layer coated on a surface of a titanium metal substrate or a surface of a metal substrate having a titanium metal layer, and a ceramic layer of iridium oxide coated thereon, and the iridium layer and the iridium oxide layer are further alternately coated thereon, wherein the utmost surface of the coated layer is the iridium oxide layer and a thickness of each coating layer is equal to or less than 20 micron meter.

[0021]

And, the insoluble iridium oxide coated electrode, wherein a thickness of all iridium oxide layers is 67 to 99% of the whole film thickness and a thickness of all iridium metal layers is 1 to 33% of the whole film thickness.

[0022]

The present invention is, when an iridium oxide being coated by an ion-plating method, characterized by coating a metal iridium layer on a valve metal as the electrode substrate without directly coating an iridium oxide film thereon to prevent oxidation thereof.

[0023]

The coating methods such as the conventionally used coating-plating method cannot obtain a compact film, and such a sputtering method is difficult to obtain a thick film in a short time. Therefore, the ion-plating method is employed.

[0024]

However, when an iridium oxide is coated by the ion-plating method, since a metal iridium is melted in an oxygen atmosphere to form an iridium oxide, the surface of the substrate is sometimes slightly oxidized.

[0025]

This oxidation forms a titanium oxide at the boundary between the film and the substrate surface, consequently inhibiting electrical current passing. For this problem, the invention applies an iridium layer on the substrate surface. This prevents the substrate surface from oxidation.

[0026]

The reason for applying the metal iridium layer is as follows. When the metal iridium is coated just on the titanium metal to be an electrode substrate in the ion-plating method, the titanium metal is not oxidated due to being coated in vacuum.

[0027]

Thereafter, an iridium oxide is coated on the surface of the substrate, and the iridium is made possible to be oxidated, and if oxidated, there is no problem because it turns to an iridium

oxide itself.

[0028]

In consideration of specific resistance, in the case of titanium as the electrode substrate, the specific resistance of titanium is 42 to 47 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, that of titanium oxide formed by oxidation of the titanium is equal to or more than $10^{13}\mu\Omega\cdot\text{cm}$ which has a problem of increasing the resistance of the whole electrode, and that of the metal iridium is 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ which has no problem.

[0029]

Therefore, the invention applies a coating of iridium on the surface of the titanium substrate in vacuum and coating an iridium oxide thereon.

[0030]

Consequently, an improved electrode is obtained for which the film is not degraded in electrical resistance compared with an iridium oxide mono-layer formed by a conventional ion-plating method.

[0031]

The invention has increased adhesibility between the substrate and the film to further improve the life of the electrode by using the method described above.

[0032]

The reason for this is that the iridium oxide mono-layer is so weak in its adhesibility between a substrate and a film

that the film can detach during electric current being passed.

[0033]

The consideration on relaxing the internal stress in the whole film is another characteristic of the invention to increase adhesibility between a film of surface and the substrate during coating processing.

[0034]

It has been found by the inventors of the invention upon the research that the iridium oxide generates compressive stress and a metal iridium generates tensile stress when the iridium oxide film is being formed by the ion-plating method.

[0035]

Furthermore, by comparing internal stresses of the whole layer of the iridium oxide monolayer, the iridium/iridium oxide double layer, the iridium oxide/iridium/iridium oxide triple layer, or the iridium/iridium oxide/iridium/iridium oxide quarter layer, it has been found that the greater the number of layers, the more the internal stress as a compressive stress is relaxed and the more the adhesibility of the substrate is improved.

[0036]

Therefore, the adhesibility is improved by relaxing the internal stress of the whole film with subjecting the internal stresses being distributed on the substrate surface in the order of tensile/compressive/tensile/compressive.

[0037]

Therefore, the film employs a coating film formed on the titanium substrate surface in the order of iridium layer/iridium oxide layer.

[0038]

The film is coated by the ion-plating method; a film thickness of each layer is equal to or less than 20 μm ; and the thickness of each layer is that a thickness of each iridium oxide layer is 20 to 99% of the whole film thickness and a thickness of each metal iridium layers is 1 to 33% of the whole film thickness.

[0039]

The reason that the thickness of each coating layer is equal to or less than 20 μm , is that the structure of the film coated by the ion-plating method becomes a columnar crystal and brittle, if the thickness exceeds such value.

[0040]

If the iridium oxide layer is less than 20% of the whole film thickness, the electrode function causes problems affected by the metal iridium layer.

[0041]

The reason for this is that acid resistance of iridium oxide is superior to that of metal iridium.

[0042]

On the other hand, if it is above 99%, the characteristic

of iridium effective for the compressive stress in the films becomes ineffective, therefore the range of 20 to 99% is necessary.

[0043]

As regards the metal iridium layer, if it is less than 1% of the whole film thickness, the internal stress relaxation effect is lost; since iridium is weaker in its acid resistance than iridium oxide, if the iridium layer is more than 33%, the electrode function is deteriorated.

[0044]

In the above description, the advantage to form a two layer structure or four layer structure by inserting the iridium layer is explained; since the multi-layered layer being equal to or more than 6 layers formed by utilizing the explained method does not have a columnar crystal structure in each layer, the multi layer to be allows the film free from brittleness, the internal stress is decreased and the adhesibility being improved; consequently, a thick film is easily obtained.

[0045]

Regarding manufacturing method, the iridium oxide is formed a film in an oxygen atmosphere; the metal iridium layer is produced without any change in the production device except stopping the supply of oxygen gas.

[0046]

The treatment temperature for the titanium metal used as the substrate is a temperature that iridium metal does not

diffuse, that is, it is suitable to form films at equal to or less than 700°C.

[0047]

[Action]

By applying the film of the present invention, when an iridium oxide film is coated by an ion-plating method, an insulating titanium oxide is not formed on the surface of the titanium used as an electrode substrate, thereby the function of the electrode is not degraded.

[0048]

Furthermore, since the iridium oxide layer exhibits compressive stress and the iridium layer exhibits tensile stress, the internal stress in the whole film is decreased, allowing a highly adhered coating between the substrate and the film, thereby the electrode life is increased.

[0049]

[Example]

The present invention is explained in more detail by Examples as follows. The evaluation of the insoluble electrode was performed by the following method.

[0050] Evaluation Method

The insolubility evaluation of an electrode was performed by a corrosion test with the manufactured electrode used as an anode and a platinum plate used as a cathode at 60°C in 5% by weight of sulfuric solution under passing electric current at

electric density of 200 A/dm².

[0051]

The change was measured from the initial voltage value of 20V and the evaluation was performed based on the time of passing electric current until the voltage reached to 35V. The specific resistance of the film of the electrode manufactured was evaluated by a four-terminal measurement method, and the adhesibility was evaluated by a scratch tester.

[0052] Substrate

Titanium plate of 150 × 10 × 2mm was used as a substrate of which the surface was washed with oxalic acid beforehand.

[0053] Method of Sample Preparation

The iridium oxide film was coated on the substrate surface by the ion-plating method. Details of the coating method are explained below.

[0054]

[Example 1 (Two-layer structure)]

Iridium was inserted in a crucible to melt and vaporize by an electron beam, and then ionized by a ionization electrode situated just above the crucible under the condition of 50V·10 A.

[0055]

The titanium substrate was placed opposite the iridium to form the iridium coating layer with a bias voltage of 500V and a coating rate of 10Å/second in vacuum, and then the iridium

oxide was coated on the surface under an oxygen atmosphere at 8×10^{-4} Torr. The coating temperature was set at 500°C.

[0056]

[Example 2 (Multi-layer structure)]

Iridium was inserted in a crucible to melt and vaporize by an electron beam, and then ionized by a ionization electrode situated just above the crucible under the condition of 50V·10 A.

[0057]

The titanium substrate was placed opposite the iridium to coat iridium with a bias voltage of 500V and a coating rate of 10Å/second in vacuum, and then the iridium oxide was coated on the surface under an oxygen atmosphere at 8×10^{-4} Torr. The coating was carried out on the substrate in the order of iridium, iridium, oxide, iridium, iridium oxide so as to be the utmost surface be of the iridium oxide. The coating temperature was set at 500°C.

[0058]

[Comparative Example 1 (Monolayer of iridium oxide)]

Iridium was inserted in a crucible to melt and vaporize by an electron beam, and then ionized by a ionization electrode situated just above the crucible under the condition of 50V·10 A. The titanium substrate was placed opposite the iridium to coat an iridium oxide with a bias voltage of 500V at coating rate of 10Å/second. The oxygen atmosphere was at 8×10^{-4} Torr.

And the coating temperature was set at 500°C in this example.

[0059] Results

The results of the above tests are exhibited in Table 1, Table 2 and Table 3. According to the results, the Comparative Examples show large specific resistance due to generation of titanium oxide and their adhesibilities between the substrate and the film are weak; in contrast, the Examples solve the problem of oxidation of the substrate, and, by applying the multilayer equal to or more than 4 layers, the adhesibility is improved as well as improvement of the electric current passing time.

[0060]

[Table 1]

Table 1

Composition	Each Film Thickness (μm)	Specific Resistance	Time of Current Passed	Adhesibility (N)	Classification
Ir/IrO ₂	0.1/1.0	5	16,500	6	Example
"	0.1/1.5	7	17,000	7	"
"	0.2/2.0	10	17,500	10	"
"	0.3/3.0	12	19,000	13	"
"	0.7/8.0	12	20,000	15	"
"	1.0/9.0	13	21,000	20	"
"	2.0/20.0	14	21,500	22	"

Whole Film Thickness (μm), Specific Resistance ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

[0061]

[Table 2]

Table 2

Composition	Each Film Thickness (μm)	Specific Resistance	Time of Current Passed	Adhesibility (N)	Classification
Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂	0.1/1.5/0.1/1.5	13	22,500	23	Example
"	0.2/3.0/0.2/3.0	13	25,500	25	"
"	0.3/5.0/0.3/5.0	14	26,000	27	"
"	1.0/10.0/1.0/10.0	16	31,000	30	"
"	2.0/20.0/2.0/20.0	16	32,000	31	"
Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂	0.1/1.5/0.1/1.5 /0.1/1.5	9	22,500	21	"
"	0.2/3.0/0.2/3.0 /0.2/3.0	14	29,000	27	"
"	0.3/4.0/0.3/4.0 /0.3/4.0	16	33,000	30	"

Whole Film Thickness (μm), Specific Resistance ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

[0062]

[Table 3]

Table 3

Composition	Each Film Thickness (μm)	Specific Resistance	Time of Current Passed	Adhesibility (N)	Classification
IrO ₂	1.0	110	13,000	2	Comparative Example
"	3.0	300	14,000	5	"
"	5.0	420	15,000	7	"
"	10.0	460	17,000	8	"
"	20.0	370	18,000	10	"

Whole Film Thickness (μm), Specific Resistance ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

[0063]

[Effects of the Invention]

The present invention is an iridium oxide coated electrode; when an iridium oxide is coated by an ion-plating method, the substrate surface of the invention is not oxidated even in the condition that the surface of the titanium substrate prepared by conventional arts is oxidated, resulting in inhibition of electric current passing and then in degradation of its function as an electrode; the coating layer of the invention is not detached and can hold up in severe practical situations even in the condition that the conventional coated layer is detached, resulting in the electrode being spoiled.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293999

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 17/12	B			
C 2 3 C 14/08		9271-4K		
C 2 5 C 7/02	3 0 7	7047-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-104901

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月 8 日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72)発明者 中森 孝

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 田村 元紀

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 井上 雅生

(54)【発明の名称】 不溶性酸化イリジウム被覆電極

(57)【要約】

【目的】 本発明は、チタン金属もしくはチタン金属層を設けた基材表面上に、金属イリジウム層、酸化イリジウム層を被覆することにより、チタン基材の酸化を防止する酸化イリジウム不溶性電極を供給することを目的とする。

【構成】 チタン金属を用いた基材表面上あるいはチタン金属層を設けた基材表面上に、イリジウム層、さらにその上に酸化イリジウム層が被覆され、このイリジウム層と酸化イリジウム層とを交互に被覆して最表面層を酸化イリジウム層として、各層の厚みが20 μ m以下であり、酸化イリジウム層全体は全膜厚の67～99%、イリジウム層全体は全膜厚の1～33%である不溶性酸化イリジウム被覆電極である。

【効果】 従来の酸化イリジウム単層膜と比較して長寿命な酸化イリジウム電極を供給できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン金属基材表面上またはチタン金属層を設けた金属基材表面上に、イリジウムの金属層、その上に酸化イリジウムのセラミック層が被覆され、このイリジウム層と酸化イリジウム層とを交互に被覆して最表面層を酸化イリジウム層とし、各被覆層の厚みが20ミクロン以下であることを特徴とする不溶性酸化イリジウム被覆電極。

【請求項2】 酸化イリジウム層全体が全膜厚の67～99%、イリジウム金属層全体が全膜厚の1～33%である請求項1記載の不溶性酸化イリジウム被覆電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電気めっきなどに使用する不溶性電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に金属材の電気めっきに際しては、不溶性電極を使用し、陰極たる被めっき材の表面に、Zn、Sn、Ni、Cr、Cuなどの金属を析出することが行われている。

【0003】 また金属の電気精錬に際し、精錬浴中にて不溶性電極を使用し、Mn、Zn、Cuなどの金属を析出することが行われている。

【0004】 これらの不溶性電極として、最も一般的に使用されているものとして、PbもしくはPb系合金があげられる。

【0005】 この電極は、電気めっき浴、電気精錬浴、特に硫酸溶液中では、通電処理時その表面にPbO₂が生成する。

【0006】 このPbO₂は、不溶性電極の機能を発揮しているが、生成したPbO₂と基材のPbとの付着力が弱く、電解溶液中に混入し、めっき不良、あるいは精錬金属へ不溶物として混入し純度の低下を生じてしまう。

【0007】 そこでその対策として、電気めっき浴、電気精錬浴、特に硫酸溶液中で最も電気化学的に安定である白金族酸化物である酸化イリジウムを、基材のバルブ金属(Ti、Ta、Zr等、不働態皮膜を形成し、耐食性が優れ、破壊電圧の高い性質を持つ金属)の表面に被覆した電極が、特公昭48-3954号公報に開示されている。

【0008】 さらに基材の金属の酸化抑制、あるいは密着性を向上させるために中間層にTa₂O₅等を添加した酸化イリジウムの皮膜を設け、その上に酸化イリジウム層を形成した不溶性電極を使用する方法が、特公昭46-21884号公報、特開昭63-235493号公報に記載されている。

【0009】 これらの公報に開示されている塗布焼き付け法による酸化イリジウム不溶性電極は、低電流密度(～100A/dm²)では長時間の使用が可能である

が、高電流密度下、特に硫酸溶液中200A/dm²で通電すると、3000～4000時間で急激な電圧上昇が起こり電極が使用不可能となる。

【0010】 この理由は、塗布焼き付け法の酸化イリジウム皮膜の場合、成膜時に大気中で処理するため気孔が多数あり、また電極として使用する場合、長時間の通電によりジュール熱によって電極の温度が上昇し、基材金属と酸化イリジウム層との熱膨張差によって亀甲状クラックも多数発生する。

【0011】 この気孔とクラックが原因となり基材金属への直接通電が起こり、基材金属の腐食、あるいは基材金属表面に絶縁性酸化皮膜が増加することによって、結果として電圧上昇を引き起こし、電極としての機能を失ってしまう。

【0012】 電極機能を長時間にわたり維持するためには、気孔、クラックのない均質皮膜を作製することが必要である。

【0013】 従来特公昭46-21884号公報、日本写真学会誌[Vol. 51, No. 1, p. 3 (1988)]にイリジウム金属をスパッタリングするとともに基板近傍で酸化させる反応性スパッタ法及び反応性蒸着法が開示されている。

【0014】 しかし、この方法で得られた酸化イリジウム皮膜を設けた不溶性電極は、硫酸溶液中で100A/dm²の低電流密度での通電により短時間で電圧上昇により通電できなくなってしまう。

【0015】 この理由としては、前記のスパッタリング法及び蒸着法によって形成される酸化イリジウム皮膜は、厚膜化(0.1μm以上)した場合に剥離しやすく、また厚膜を成膜しようとするとき時間がかかるなど工程上の困難のため、作製できる最適膜厚が100～1000Åと非常に薄いものである。

【0016】 そして酸化イリジウム皮膜が薄いため、僅かなピンホールなどの欠陥が存在することにより、その欠陥部から基材金属が酸化され、電圧上昇により通電できなくなるものと考えられる。

【0017】 このため、特願平4-18395号報にあるように高級密質で均質な皮膜を生成できるイオンプレーティング法を用いて成膜が行われている。

【0018】 また、製造過程においてイオンプレーティング法の場合、酸素雰囲気中で被覆を行うため初期段階で基材であるチタン金属が酸化され、僅かではあるが絶縁層である酸化チタンを形成し、電極全体の抵抗を上げることにより、電極としての特性が劣ってしまうこともあった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、チタン基板の表面にイオンプレーティング法により酸化イリジウムを形成させるに際し、チタン基材の酸化を防止し、電極としての寿命を向上させることが目的である。

【0020】

【課題を解決するための手段】チタン金属基材表面上またはチタン金属層を設けた金属基材表面上に、イリジウムの金属層、その上に酸化イリジウムのセラミック層が被覆され、このイリジウム層と酸化イリジウム層とを交互に被覆して最表面層を酸化イリジウム層とし、各被覆層の厚みが20ミクロン以下であることを特徴とする酸化イリジウム被覆電極である。

【0021】そして、酸化イリジウム層全体が全膜厚の67～99%、イリジウム金属層全体が全膜厚の1～33%である不溶性酸化イリジウム被覆電極である。

【0022】本発明は、イオンプレーティング法で酸化イリジウムを被覆する場合、電極基材であるパルプ金属を酸化させないために酸化イリジウム皮膜を直接被覆しないで金属イリジウム層を設けたことが特徴である。

【0023】被覆方法として、従来の塗布焼き付け法では皮膜が緻密にならず、またスパッタ法においては短時間で膜厚を厚くすることは困難である。よってイオンプレーティング法を用いるのである。

【0024】ところがイオンプレーティング法で酸化イリジウムを成膜する場合、酸素雰囲気中で金属イリジウムを溶解させ酸化イリジウムを生成させるので、基材表面が僅かではあるが酸化されてしまうことがある。

【0025】このことにより、皮膜と基材の界面に酸化チタンができ通電を妨げてしまう。そこで、本発明は基材表面にイリジウム層を設けた。このことにより基材表面の酸化を防ぐことになった。

【0026】この金属イリジウム層を設けた理由は次の通りである。イオンプレーティング法で電極基材であるチタン金属を直上に金属イリジウムを被覆するときは、真空中で被覆するのでチタン金属が酸化されることはない。

【0027】そしてその基材表面上に酸化イリジウムを被覆すると、イリジウムが酸化される可能性はあるが、酸化したとしても酸化イリジウムになるので問題はない。

【0028】また、抵抗率を考えると電極基材であるチタンの場合、チタンは $42 \sim 47 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、そのチタンが酸化した場合の酸化チタンは $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で電極全体の抵抗を上げるという問題があり、また金属イリジウムは $5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であるので問題はない。

【0029】そこでチタン基材表面に真空中でイリジウムを被覆し、その上に酸化イリジウムを被覆することとした。

【0030】このことにより従来のイオンプレーティング法による酸化イリジウム単層膜と比較して皮膜の抵抗を劣化させないので電極として良好になった。

【0031】また、上記の方法を用いて更に電極としての寿命の向上をはかるために基材と皮膜の密着力を向上させることとした。

【0032】この理由として酸化イリジウム単層膜の場合では、基材と皮膜の密着力が弱く、時には通電中に皮膜が剥離することがあるからである。

【0033】そこで、成膜時に表面の皮膜と基材の密着力を向上させる手段として皮膜全体の内部応力の緩和を考慮したことも特徴である。

【0034】イオンプレーティング法により酸化イリジウム皮膜を成膜する場合、酸化イリジウムは圧縮応力に、また、金属イリジウムは引っ張り応力を生ずることが本発明者らの研究の結果判明した。

【0035】また酸化イリジウム単層膜、イリジウム／酸化イリジウム二層膜、酸化イリジウム／イリジウム／酸化イリジウム三層膜、イリジウム／酸化イリジウム／イリジウム／酸化イリジウム四層膜の膜全体の内部応力を比較したところ、多層膜になるほど、内部応力は圧縮応力であるが最も緩和される傾向にあり、かつ基材の密着力が向上することがわかった。

【0036】そこで、基材表面に、引っ張り／圧縮／引っ張り／圧縮の順番に応力を分布させ全皮膜の内部応力を緩和をさせ、密着力を向上させた。

【0037】そこで皮膜として、チタン基材表面にイリジウム層／酸化イリジウム層の順に各層を形成するコーティング皮膜にした。

【0038】この皮膜はイオンプレーティング法により成膜されるが、各被覆層の皮膜の厚さは $20 \mu\text{m}$ 以下であり、各層の厚さは酸化イリジウム各層膜厚を全膜厚の20～99%にし、金属イリジウム各層は全膜厚の1～33%にする。

【0039】この理由として各被覆層の膜厚を $20 \mu\text{m}$ 以下としたのは、それを超えた場合イオンプレーティング法によって成膜された皮膜は組織が柱状晶になり脆くなるからである。

【0040】酸化イリジウム層は全膜厚の20%未満であると金属イリジウム層の影響を受け電極機能に問題が生じるからである。

【0041】この理由として耐酸性は酸化イリジウムの方が金属イリジウムより優れているからである。

【0042】また99%超であると膜内部圧縮応力の効果があるイリジウムの特性を生かせないからであるので20～99%にする必要がある。

【0043】金属イリジウム層であるが、全膜厚の1%未満にすると内部応力緩和の効果がなくなり、イリジウムの方が酸化イリジウムより耐酸性が弱いためにイリジウム層を33%超にすると電極機能に支障をきたすこともあるからである。

【0044】以上のようにイリジウム層を挿入して2層構造、4層構造にする利点を挙げたが、この方法を利用して6層以上に多層化させると各層の組織が柱状晶にならないため、皮膜が脆くならずまた内部応力も低下され更に密着力が向上するので厚膜化が容易に行える。

【0045】また、製造方法は酸素雰囲気中で酸化イリジウムを成膜させるのであるが、金属イリジウム層は酸素ガスの供給を停止するだけであるので工程としても何等設備を変更する必要がないのである。

【0046】また、基材としてチタン金属を用い処理温度としてはイリジウムが金属に拡散しない温度、つまり700℃以下で成膜するのが最適である。

【0047】

【作用】本発明のような皮膜にすることによりイオンプレーティング法で酸化イリジウム皮膜を被覆する場合、電極基材のチタン表面に絶縁物である酸化チタンが生成しないので、電極としての機能を劣化させることがなくなる。

【0048】また酸化イリジウム層は圧縮応力を示し、イリジウム層は引っ張り応力を示すので皮膜全体の内部応力が軽減し、基材と皮膜の高密着被覆ができ電極寿命が向上する。

【0049】

【実施例】本発明の以下実施例により詳細に説明する。また、不溶性電極の評価方法は以下に説明する方法により行った。

【0050】評価方法

電極の耐溶性評価は、作成した電極を陽極に用い、陰極に白金板を使用し、60℃、5wt%硫酸溶液中、電気密度200A/dm²で通電腐食試験を行った。

【0051】これは、電圧初期値20Vからの変化を測定し、35Vまでの電圧上昇の通電時間により評価した。また、作成した電極の皮膜の抵抗率は4端子法を用い、密着性評価はスクラッチテスターで行った。

【0052】基材

150×10×2mmのTi基材を用い、その表面を稀酸で予め洗浄した。

【0053】試料作成法

基材表面上に、イオンプレーティング法により酸化イリジウム皮膜を成膜した。この成膜法の詳細を以下に記す。

【0054】

【実施例1（二層構造）】坩堝にイリジウムを挿入し、電子ビームで溶解して蒸発させ、さらに坩堝直上のイオン化電極により、50V・10Aの条件でイオン化させた。

【0055】そして、チタン基材をイリジウムと対向して設置し、バイアス電圧500V、成膜速度10Å/secで真空中においてイリジウム成膜し、そしてその表面上に酸素雰囲気下 8×10^{-4} Torrで酸化イリジウム被覆した。なお成膜温度は500℃にした。

【0056】

【実施例2（多層構造）】坩堝にイリジウムを挿入し、電子ビームで溶解して蒸発させ、さらに坩堝直上のイオン化電極により、50V・10Aの条件でイオン化させ

た。

【0057】そして、チタン基材をイリジウムと対向して設置し、バイアス電圧500V、成膜速度10Å/secで真空中でイリジウムを、そしてその表面上に酸素雰囲気下 8×10^{-4} Torrで酸化イリジウム被覆した。基材からイリジウム・酸化イリジウム・イリジウム・酸化イリジウムの順番で最表面を酸化イリジウムとして被覆した。なお成膜温度は500℃した。

【0058】

【比較例1（酸化イリジウム単層）】坩堝にイリジウムを挿入し、電子ビームで溶解して蒸発させ、さらに坩堝直上のイオン化電極により、50V・10Aの条件でイオン化させた。そして、チタン基材をイリジウムと対向して設置し、バイアス電圧500V、成膜速度10Å/secで酸化イリジウムを被覆した。なおこのときの酸素雰囲気は 8×10^{-4} Torr、成膜温度を500℃した。

【0059】結果

上記の試験結果を第1表、第2表、第3表に示す。この結果から比較例は酸化チタンの生成により抵抗率が大きく、また基材と皮膜の密着性も弱い。実施例は基材の酸化が解消され、また4層以上の多層にすることにより密着力も向上して通電時間が向上した。

【0060】

【表1】

第1表

組成	各膜厚 (μm)	抵抗率	通電時間	密着力 (N)	区分
Ir/IrO ₂	0.1/1.0	5	16,500	6	実施例
"	0.1/1.5	7	17,000	7	"
"	0.2/2.0	10	17,500	10	"
"	0.3/3.0	12	19,000	13	"
"	0.7/8.0	12	20,000	15	"
"	1.0/9.0	13	21,000	20	"
"	2.0/20.0	14	21,500	22	"

全膜厚 (μm), 抵抗率 (μΩ・cm)

【0061】
【表2】

第2表

組成	各膜厚 (μm)	抵抗率	通電時間	密着力(N)	区分
Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂	0.1/1.5/0.1/1.5	13	22, 500	23	実施例
〃	0.2/3.0/0.2/3.0	13	25, 500	25	〃
〃	0.3/5.0/0.3/5.0	14	26, 000	27	〃
〃	1.0/10.0/1.0/10.0	16	31, 000	30	〃
〃	2.0/20.0/2.0/20.0	16	32, 000	31	〃
Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂ /Ir/IrO ₂	0.1/1.5/0.1/1.5/0.1/1.5	9	22, 500	21	〃
〃	0.2/3.0/0.2/3.0/0.2/3.0	14	29, 000	27	〃
〃	0.3/4.0/0.3/4.0/0.3/4.0	16	33, 000	30	〃

全膜厚 (μm), 抵抗率 (μΩ・cm)

第 3 表

組成	膜厚 (μm)	抵抗率	通電時間	密着力 (N)	区分
IrO_2	1.0	110	13,000	2	比較例
"	3.0	300	14,000	5	"
"	5.0	420	15,000	7	"
"	10.0	460	17,000	8	"
"	20.0	370	18,000	10	"

全膜厚 (μm) , 抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

【0063】

【発明の効果】本発明はイオンプレーティング法で酸化イリジウムを被覆する場合、従来技術では基材のチタンの表面が酸化して通電を妨げ電極機能として劣化させた状況においても、基材表面が酸化することなく、また剥離して使用できなかった状況においても、剥離すること無しに過酷な使用状況でも耐え得る酸化イリジウム被覆電極である。